



⑱ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 09 649 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 G 71/04**  
C 08 J 9/06

⑳ Aktenzeichen: 100 09 649.2  
㉔ Anmeldetag: 1. 3. 2000  
㉕ Offenlegungstag: 6. 9. 2001

**DE 100 09 649 A 1**

㉚ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉛ Erfinder:  
Biedermann, Anja, Dr., 01968 Senftenberg, DE;  
Heinz, Marion, 02994 Bernsdorf, DE; Schilling, Udo,  
49356 Diepholz, DE; Wiegmann, Werner, 32369  
Rahden, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Offenzellige Polyurethan-Hartschaumstoffe

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von offenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffen durch Umsetzung der Komponenten

a) Di- und/oder Polyisocyanate mit

b) gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen in Gegenwart der Komponenten

c) Treibmittel

d) Katalysatoren, Hilfs- und/oder Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten b), c) und d), Komponente b)

b1) 5 bis 30 Gewichtsteile an Ricinusglycerolester und

b2) 1 bis 30 Gewichtsteile eines Polyetherpolyols (A) mit einer Hydroxylzahl von 50-300, hergestellt durch Umsetzung eines zwei- bis vierwertigen Alkohols oder aromatischen Amins mit mindestens einem Alkylenoxid, und Komponente d) 0,1 bis 5 Gewichtsteile Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin umfaßt.

**DE 100 09 649 A 1**

Die Erfindung betrifft offenzellige Polyurethan-Hartschaumstoffe, die eine hohe Offenzelligkeit der Randzone aufweisen.

5 Hartschaumstoffe können auf vielen technischen Gebieten, beispielsweise als Wärmeisulationsmaterial, Verwendung finden.

EP-A-905 159 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von offenzelligen Hartschaumstoffen auf Isocyanatbasis und ihre Verwendung zur Herstellung von Vakuum-Paneelen, wobei als mit Isocyanat reaktive Verbindungen bevorzugt Veresterungsprodukte aus Fettsäuren und multifunktionellen Alkoholen eingesetzt werden.

10 Bei der Herstellung von Vakuum-Paneelen für die Verwendung z. B. in Kühlmöbeln, Fernwärmerohrisolation, LKW Aufbauten ist eine hohe Offenzelligkeit des eingesetzten Hartschaumstoffes erforderlich. Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren führen üblicherweise zu Hartschaumstoffen, die eine teilgeschlossene Randzone aufweisen. Folglich muss diese Randzone abgetrennt und verworfen werden, was zu wirtschaftlich nachteiligen Materialverlusten führt. Ebenfalls nachteilig ist die Bildung von Lunkern bei kontinuierlicher Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen

15 nach dem Doppelbandverfahren. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen offenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoff mit wenig Lunkern bereitzustellen, der eine hohe Offenzelligkeit der Randzone aufweist und somit beispielsweise vorteilhaft für die Herstellung von Vakuum-Paneelen verwendet werden kann.

Die Aufgabe konnte gelöst werden durch die Umsetzung von Di- und/ oder Polyisocyanaten mit reaktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen, umfassend Ricinusglycerolester und ein Polyetherpolyol (A) mit einer Hydroxylzahl von 50–300 in Gegenwart von Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin als Katalysator oder Cokatalysator.

Ein Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von offenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffe durch Umsetzung der Komponenten

- 25 a) Di- und/oder Polyisocyanate mit  
b) gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen in Gegenwart der Komponenten  
c) Treibmittel,  
d) Katalysatoren, Hilfs- und/oder Zusatzstoffe,

30 dadurch gekennzeichnet, daß, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten b), c) und d), Komponente b)

b1) 5–30 Gewichtsteile an Ricinusglycerolester und

b2) 1 bis 30 Gewichtsteile eines Polyetherpolyols (A) mit einer Hydroxylzahl von 50–300, hergestellt durch Umsetzung eines zwei- bis vierwertigen Alkohols oder aromatischen Amins mit mindestens einem Alkylenoxid,

35 und Komponente d) 0,1 bis 5 Gewichtsteile Dimethylamino-N-methylethanolamin umfaßt.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die nach diesem Verfahren hergestellten offenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffe sowie deren Verwendung zur Herstellung von Vakuum-Paneelen.

40 Unter Randzone wird im Rahmen dieser Erfindung ein Randbereich von Schaumkörpern verstanden, der üblicherweise einige Zentimeter dick ist.

Unter hoher Offenzelligkeit des Hartschaumstoffes wird im Rahmen dieser Erfindung eine derart hohe Offenzelligkeit verstanden, dass der Hartschaumstoff als Kernmaterial für Vakuum-Paneel verwendet werden kann. Hierfür ist üblicherweise eine Offenzelligkeit von mindestens 85%, bevorzugt von mindestens 90%, besonders bevorzugt von mindestens 95% notwendig. Die Offenzelligkeit des erhaltenen Polyurethanschaumstoffes wird üblicherweise nach ASTM D

45 2856-87, Verfahren B) bestimmt. Der erfindungsgemäße b1) Ricinusglycerolester wird üblicherweise aus Ricinusöl und Glycerin hergestellt und weist eine Hydroxylzahl von 250 bis 500, bevorzugt von 300 bis 450 auf. Die Komponente b1) wird in einer Menge von 5–30 Gewichtsteilen, bevorzugt 10 bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten b), c) und d) eingesetzt.

50 Das erfindungsgemäße b2) Polyetherpolyol (A) weist eine Hydroxylzahl von 50 bis 300, bevorzugt 100 bis 250, stärker bevorzugt 100 bis 200, auf und wird durch Umsetzung eines zwei- bis vierwertigen Alkohols oder aromatischen Amins mit mindestens einem Alkylenoxid hergestellt. Beispiele für einen zwei- bis vierwertigen Alkohol sind Ethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Dipropylenglykol, Diethylenglykol. Bevorzugt ist dabei Trimethylolpropan und Glycerin, besonders bevorzugt ist Trimethylolpropan. Als ein zwei- bis vierwertiges aromatisches

55 Amin kann beispielsweise Toluyldiamin verwendet werden. Als Alkylenoxid kann beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid oder ein Gemisch davon verwendet werden. Propylenoxid ist bevorzugt. Die Komponente b2) wird in einer Menge von 1–30 Gewichtsteilen, bevorzugt 5 bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten b), c) und d) eingesetzt.

Zu den übrigen Komponenten ist im einzelnen folgendes zu sagen:

60 a) Als organische Di- und/oder Polyisocyanate kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweisen aromatischen mehrwertigen Isocyanate in Frage, die gegebenenfalls nach allgemein bekannten Verfahren modifiziert sein können.

65 Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-

cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomeren-  
gemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomere ngemische und vor-  
zugsweise aromatischen Di- und Polyisocyanate, wie z. B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat und die entsprechenden  
Isomere ngemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat und die entsprechenden Isomere ngemische, Mi-  
schungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus  
4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mi-  
schungen aus Roh-MDI und Toluylen-diisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in  
Form von Mischungen eingesetzt werden.

Besonders bewährt haben sich als organische Di- und/oder Polyisocyanate und kommen daher vorzugsweise zur An-  
wendung zur Herstellung der Polyurethanhartschaumstoffe: Mischungen aus Toluylen-diisocyanaten und Roh-MDI oder  
Mischungen aus modifizierten, Urethangruppen enthaltenden organischen Polyisocyanaten mit einem NCO-Gehalt von  
33,6 bis 15 Gew.-%, insbesondere solchen auf Basis von Toluylen-diisocyanaten, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Di-  
phenylmethan-diisocyanat-Isomere ngemischen oder Roh-MDI und insbesondere Roh-MDI mit einem Diphenylmethan-  
diisocyanat-Isomere ngehalt von 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 55 Gew.-%.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d. h. Produkte, die durch chemische Umsetzung  
organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biu-  
ret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Polyisocyanate. Die mo-  
difizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten Polyisocyanaten gemischt werden.

- b) Als Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen, die gemeinsam in der Komponente  
b) mit den erfindungsgemäßen Komponenten b1) und b2) eingesetzt werden, kommen Verbindungen in Frage, die  
zwei oder mehr reaktive Gruppen, ausgewählt aus OH-Gruppen, SH-Gruppen, NH-Gruppen, NH<sub>2</sub>-Gruppen und  
CH-aciden Gruppen, wie z. B.  $\beta$ -Diketo-Gruppen, im Molekül tragen.

Zweckmäßigerweise werden solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekular-  
gewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 400 bis 4000 verwendet. Bewährt haben sich z. B. Polyether-polyamine  
und/oder vorzugsweise Polyole, ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-polyole, Polyester-polyole, Polythioether-  
polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbo-  
nate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole  
und/oder Polyether-polyole. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 200 bis 850  
und vorzugsweise 280 bis 650.

Geeignete Polyester-polyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,  
vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise  
Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Als Dicarbonsä-  
uren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacin-  
säure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbon-  
säuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicar-  
bonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z. B. Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1  
bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Beispiele für zwei- und mehrwertige Alko-  
hole, insbesondere Diole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol,  
1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan.

Zur Herstellung der Polyester-polyole können die organischen, z. B. aromatischen und vorzugsweise aliphatischen,  
Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von  
Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie z. B. Stickstoff, Kohlenmonoxid,  
Helium, Argon u. a., in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C gegebenenfalls  
unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner  
als 2 ist, polykondensiert werden.

Zur Herstellung der Polyester-polyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen  
Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,8, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1,2 polykondensiert.

Die erhaltenen Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein  
Molekulargewicht von 300 bis 3000, vorzugsweise 350 bis 2000 und insbesondere 400 bis 600.

Insbesondere als Polyole verwendet werden jedoch Polyetherpolyole, die nach bekannten Verfahren, beispielsweise  
durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkohola-  
ten, wie z. B. Natriummethylat, Natrium- oder Kaliumethylat oder Kaliumisopropylat, als Katalysatoren und unter Zu-  
satz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält,  
oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u. a. oder Blei-  
cherde, als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest herge-  
stellt werden.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugs-  
weise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mi-  
schungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsä-  
uren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-  
mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls  
mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1, 3-Propylendiamin, 1,3- bzw.  
1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin.

Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z. B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-etha-  
nolamin, Dialkanolamine, wie z. B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, und Trialkanolamine, wie  
z. B. Triethanolamin, und Ammoniak. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei-, dreiwertige

und/oder höherwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, und Saccharose, Sorbit und Sorbitol.

Die Polyether-polyole, vorzugsweise Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 und Molekulargewichte von 300 bis 8000, vorzugsweise 400 bis 1500 und insbesondere 420 bis 1100 und geeignete Polyoxytetramethylen-glykole ein Molekulargewicht bis ungefähr 3500.

Als Polyether-polyole eignen sich ferner polymermodifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfropf-polyether-polyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, z. B. im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 70 : 30 bis 30 : 70, in zweckmäßigerweise den vorgenannten Polyether-polyolen analog den Angaben der deutschen Patentschriften 11 11 394, 12 22 669 (US 3 304 273, 3 383 351, 3 523 093), 11 52 536 (GB 10 40 452) und 11 52 537 (GB 987 618) hergestellt werden, sowie Polyetherpolyoldispersionen, die als disperse Phase, üblicherweise in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, enthalten: z. B. Polyharnstoffe, Polyhydrazide, tert.-Aminogruppen gebunden enthaltende Polyurethane und/oder Melamin und die z. B. beschrieben werden in der EP-B-011 752 (US 4 304 708), US-A-4 374 209 und DE-A-32 31 497.

Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropf-polyether-polyolen oder Polyester-polyolen sowie den hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen, Polycarbonaten und/oder Polyether-polyaminen gemischt werden.

Die offenzelligen Polyurethan-Hartschäume können ohne oder unter Mitverwendung von Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln hergestellt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z. B. der Härte, kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise von 60 bis 300. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente b), zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt die Komponente b) neben dem b1) Ricinusglycerolester und dem b2) Polyetherpolyol (A) zusätzlich b3) ein zwei bis vierwertiges Polyetherpolyol (B). Das Polyetherpolyol (B) weist eine Hydroxylzahl von 450 bis 700, bevorzugt von 500 bis 600 auf und kann aus einem zwei- bis vierwertigen Alkohol und mindestens einem Alkylenoxid hergestellt werden. Bevorzugt wird das Polyetherpolyol (B) aus Trimethylolpropan und Propylenoxid hergestellt. Das Polyetherpolyol (B) wird in einer Menge von 10 bis 50 Gewichtsteilen, bevorzugt 30 bis 45 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Teile der Komponenten b), c) und d) eingesetzt.

c) Als Treibmittel wird vorzugsweise Wasser eingesetzt, welches durch die Reaktion mit den Isocyanatgruppen Kohlendioxid abspaltet. Der Wassergehalt beträgt insbesondere 0,1 bis 4, vorzugsweise 0,3 bis 3, insbesondere 0,5 bis 2 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten b), c) und d).

Zusätzlich zu Wasser können auch physikalisch wirkende Treibmittel eingesetzt werden. Insbesondere werden niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe, niedere monofunktionelle Alkohole, Acetale oder auch teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe, sogenannte HFCKW, eingesetzt. Bevorzugt sind niedrigsiedende cyclische und acyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, die einzeln oder in beliebigen Mischungen miteinander eingesetzt werden können, insbesondere Pentane, wobei sowohl Gemische der Pentanisomeren als auch die reinen Isomeren eingesetzt werden können. Die Menge der Kohlenwasserstoffe liegt bei 1 bis 30 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-Teile, insbesondere 1 bis 5 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten b), c) und d).

Weiterhin ist es vorteilhaft, als Co-Treibmittel Perfluorverbindungen einzusetzen. Insbesondere verwendet werden Perfluoralkane, vorzugsweise n-Perfluorpentan, Perfluorhexan, n-Perfluorheptan, n-Perfluoroctan. Die Perfluorverbindungen können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Vorzugsweise erfolgt der Einsatz in einer Menge von 0,1 bis 6 Gewichtsteilen, bezogen auf die Summe der Komponenten b) bis d).

Da die Perfluorverbindungen in der Polyolkomponente unlöslich sind, werden sie zumeist in dieser Komponente emulgiert. Als Emulgatoren werden vorzugsweise (Meth)-acrylate eingesetzt, wobei insbesondere solche mit Fluor enthaltenden Seitenketten zur Anwendung kommen, beispielsweise fluorierte Alkylester.

d) Als Katalysator zur erfindungsgemäßen Herstellung der Hartschaumstoffe werden 0,1 bis 5 Gewichtsteile, bevorzugt 0,5 bis 3 Gewichtsteile Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin (Dabco T), bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten b), c) und d) verwendet. Des weiteren können zusätzlich in der Komponente d) als Katalysatoren insbesondere solche Verbindungen zur Anwendung kommen, die die Reaktion der reaktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen (b) mit den Polyisocyanaten (a) stark beschleunigen. Bevorzugt hierfür sind tertiäre Amine, Zinn- und Bismutverbindungen, Alkali- und Erdalkalicarboxylate, quarternäre Ammoniumsalze, s-Hydroxytriazine und Tris-(dialkylaminomethyl)-phenole.

Besonders bevorzugt sind tertiäre Aminoalkohole der allgemeinen Formel



wobei  $R_1$  und  $R_2$  aliphatische oder cycloaliphatische Gruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen einen einzigen cycloaliphatischen Ring mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom im Ring bilden und  $R_3$  eine aliphatische Kette mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Die Kohlenstoffketten bzw. -Ringe von  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  können auch Heteroatome, wie Schwefel oder insbesondere Sauerstoffatome in der Kette enthalten. Vorzugsweise bilden  $R_1$  und  $R_2$  unter Einschluß des Stickstoffatoms eine Piperidin-, Pyrrolidin-, Imidazol-, Morpholinstruktur, ein Alkaloid vom Pyrrolidin-Piperidin-Typ oder eine bicyclische Verbindung, z. B. ein Azanorbornan.

Beispiele für bevorzugt verwendete Katalysatoren sind N,N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethyl-bisaminoethylether, 2,2-Dimorpholinodiethylether (DMDEE), Dimethylethanolamin (DMEA) und N-(3-Dimethylaminopropyl)-N,N-diisopropanolamin.

Die Schaumstoffe der vorliegenden Erfindung können auch Isocyanuratstrukturen enthalten. Zur Herstellung von Isocyanuratstrukturen im Schaumstoff benutzt man die dafür üblichen Katalysatoren wie Metallcarboxylate, beispielsweise Kaliumacetat, und andere Stoffe, wie sie beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Bd. VII, Polyurethane, 3. Auflage 1993, auf Seite 108, beschrieben sind.

Die Katalysatoren und Mischungen dieser werden üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen, bevorzugt 1 bis 5 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten b), c) und d), eingesetzt.

Weitere Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Flammenschutzmittel, Füllstoffe und Hydrolyseschutzmittel.

Nähere Angaben über oben genannte und weitere Ausgangsstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von H. J. Saunders und K. C. Frisch, "High Polymers", Band XVI, Polyurethanes Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964 oder dem Kunststoffhandbuch, Band VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1., 2. und 3. Auflage 1966, 1983 und 1993 zu entnehmen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Hartschaumstoffe werden die Di- und/oder Polyisocyanate mit den gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen und gegebenenfalls teilweise mit sich selbst zur Reaktion gebracht. Dabei werden üblicherweise die Komponenten b) bis d) vor der Umsetzung zu der sogenannten Polyolkomponente vereinigt. Gegebenenfalls werden außerdem die Komponenten b2) und b3) gemischt, bevor sie mit weiteren reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen zur Komponente b) vereinigt werden.

Das Umsetzungsverhältnis von Komponente a) zu den Komponenten b), c) und d) wird üblicherweise so gewählt, dass ein Überschuß von Komponente a) vorliegt. Im allgemeinen wird die Verschäumung bei einem Index von größer 100, insbesondere größer 110 durchgeführt.

Die Vereinigung der Polyolkomponente mit dem Polyisocyanat kann im einfachsten Fall durch Rühren erfolgen. Es ist jedoch üblich, die Verschäumung maschinell durchzuführen. Dabei werden die Komponenten in Mischköpfen vereinigt und danach in eine Form eingebracht. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Polyurethan-Hartschaumstoff kontinuierlich mit einem Doppelbandverfahren (siehe Becker, Braun "Kunststoff Handbuch 7, Polyurethane", Seite 272) hergestellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt dabei zu einer besonders geringen Lunkerbildung im resultierenden Schaum.

Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe weisen zumeist eine Offenzelligkeit im Kern von 90 bis 100%, bevorzugt von 95 bis 100% auf. Die Offenzelligkeit am Rand beträgt ebenfalls 80 bis 100%, bevorzugt über 90%. Die Dichte des Hartschaumstoffes beträgt üblicherweise 30 bis 100 kg/m<sup>3</sup>, bevorzugt von 45–70 kg/m<sup>3</sup> insbesondere 50 bis 65 kg/m<sup>3</sup>. Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe werden vorzugsweise zum Ausfüllen von Hohlräumen verwendet, die anschließend evakuiert werden, wie Wände und/oder Türen von Kühlschränken, Speichern, LKW-Aufbauten, Fernwärmerohren oder Sandwich-Elementen, insbesondere als Kernmaterial für Vakuum-Isolationseinheiten. Dazu werden die Schaumstoffkerne evakuiert und z. B. mit einer Folie dicht umschlossen und permeationsdicht versiegelt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, offenzellige Polyurethan-Hartschaumstoffe herzustellen, die sich besonders durch eine hohe Offenzelligkeit der Randzone auszeichnen, wodurch weniger Material verworfen werden muss. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Schaumstoffe liegt in der geringen Lunkerbildung bei beispielsweise einer Herstellung auf einem Doppelband.

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

#### Beispiele

Folgende Edukte werden eingesetzt:

#### Polyole

1. OH-Zahl 470, Ethylendiamin gestarteter Polyether auf Basis Propylenoxid
2. OH-Zahl 485, Saccharose, Glycerin gestarteter Polyether auf Basis Propylenoxid
3. OH-Zahl 550, Trimethylolpropan gestarteter Polyether auf Basis Propylenoxid
4. OH-Zahl 385, Ricinusglycerolester
5. OH-Zahl 400, Glycerin gestarteter Polyether auf Basis Propylenoxid
6. OH-Zahl 175, Trimethylolpropan gestarteter Polyether auf Basis Propylenoxid
7. OH-Zahl 175, Tolyulendiamin gestarteter Polyether auf Basis Propylenoxid

#### Katalysatoren

8. Dabco® AN20 von Air Products
9. Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin (DABCO® T)

10. Jeffcat® ZF10 von Huntsman
11. Jeffcat® DMDEE von Huntsman
12. Jeffcat® DMEA von Huntsman
13. Jeffcat® DPA von Huntsman

5

## Stabilisatoren

14. Tegostab® B8919 von Th.Goldschmidt
15. Tegostab® B8870 von Th.Goldschmidt
16. Ortegol® 505 von Th.Goldschmidt

10

## Isocyanate

Lupranat® M20 NCO-Gehalt 31,5 (Roh-MDI)

15

Komponente A (bestehend aus den Komponenten b) bis d)) und Komponente B (bestehend aus Komponente a) wurden mit der Kennzahl 110 bis 140 verschäumt. Die Verschäumung fand auf dem Doppelband statt. Bandgeschwindigkeit betrug zwischen 2–6 m/min bei Schichtdicken bis 150 mm.

Die erhaltenen Schaumstoffplatten wurden gesägt, d. h. die Deckschichten maximal 1 mm, 2 cm, 3 cm abgesägt/oder ein Prüfkörper aus dem Kern für eine Prüfung der Offenzelligkeit (OZ) entnommen. Die Offenzelligkeit (OZ) des erhaltenen Polyurethanschaumstoffes wurde nach ASTM D 2856-87, Verfahren B) im Kern, direkt am Rand und in einem Abstand von 2 cm bzw. 3 cm vom Rand bestimmt. Die Prüfung auf Lunker erfolgte visuell.

Bei allen Beispielen betrug die Rohdichte zwischen 54–70 g/l, die Startzeiten 10–15 sec und die Abbindezeiten 45–70 sec.

Beispiele 1 bis 5 enthalten eine erfindungsgemäße Zusammensetzung der Komponenten A und B, die Vergleichsbeispiele 6 bis 11 enthalten eine Zusammensetzung der Komponente A, die außerhalb der Anspruchsgrenzen liegt. Die Angaben in den Tabellen 1 und 3 sind Gewichtsteile.

Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzungen der verwendeten Komponenten A der Beispiele 1 bis 5.

30

Tabelle 1

Edukt	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
1	8,9	8,9	8,9	9	9,5
2	8,9	8,9	8,9	90	9,5
3	31,2	31,2	31,2	35	30
4	13,5	13,5	13,5	12	14,3
5	16	16	16	18	17
6	8,9		8,9	8,9	–
7		8,9			8,9
8					
9	1,3	1,2	0,9	1,2	1,0
10					
11			2,6		
12		2,4			
13	2,9				2,4
14	3,2		3,2		3,6
15	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4
16		3,2		3,6	
Wasser	0,9	0,9	1,0	1,9	2,4
Cyclopentan	2,7	2,7	2,7		

55

Tabelle 2 zeigt die Eigenschaften der Prüfkörper der Beispiele 1 bis 5

60

65

Tabelle 2

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
OZ Kern [%]	96,5	96,9	96,5	94,8	95,2
OZ Rand [%]	89,5	93,8	94,6	90,6	91,4
OZ Rand [%] 2cm Abstand	97,2	95,5	95,6	95,6	94,5
OZ Rand [%] 3cm Abstand	96,5	96,6	96,5	94,8	95,2
Lunker	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein

Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzungen der verwendeten Komponenten A der Vergleichsbeispiele 6 bis 11.

Tabelle 3

Edukt	Ver- gleichs- bsp. 6	Ver- gleichs- bsp. 7	Ver- gleichs- bsp. 8	Ver- gleichs- bsp. 9	Ver- gleichs- bsp. 10	Ver- gleichs- bsp. 11
1	9,5	9,5	10,1	9,5	9,5	9,5
2	9,5	9,5	10,1	9,5	9,5	9,5
3	40	40	35,4	40	39	52
4	14,2	15	15,2		14	0
5	17,1	18	18,2	18	17	18
6						
7						
8	2,7	2,7	3,03	2,7	2,7	
9						1,2
10			0,5			
11						
12						
13						
14	3,4		3,6	3,6	3,4	
15	1,3	1,3	1,4	1,4	1,3	1,3
16		3,4				3,4
Wasser	1,9	1,9	2	1,9	0,9	0,9
Cyclo- pentan					2,7	2,7

Tabelle 4 zeigt die Eigenschaften der Prüfkörper der Vergleichsbeispiele 6 bis 11.

Tabelle 4

	Vgl. bsp. 6	Vgl. bsp. 7	Vgl. bsp. 8	Vgl. bsp. 9	Vgl. bsp. 10	Vgl. bsp. 11
OZ Kern [%]	96,4	95,4	97,2	67,3	95,4	72,3
OZ Rand [%]	4,99	1,6	10,3	8	15	2,4
OZ Rand [%] 2cm Ab- stand	71	68,4	72	45	67,3	37
OZ Rand [%] 3cm Ab- stand	88	82,5	83	60	90,1	2
Lunker	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von offenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffen durch Umsetzung der Komponenten

a) Di- und/oder Polyisocyanate mit

b) gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen in Gegenwart der Komponenten

c) Treibmittel

d) Katalysatoren, Hilfs- und/oder Zusatzstoffe,

5 **dadurch gekennzeichnet**, daß, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten b), c) und d), Komponente b)

b1) 5–30 Gewichtsteile an Ricinusglycerolester und

b2) 1 bis 30 Gewichtsteile eines Polyetherpolyols (A) mit einer Hydroxylzahl von 50–300, hergestellt durch Umsetzung eines zwei- bis vierwertigen Alkohols oder aromatischen Amins mit mindestens einem Alkylenoxid,

10 und Komponente d) 0,1 bis 5 Gewichtsteile Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherpolyol (A) durch Umsetzung von Trimethylolpropan, Glycerin, Toluylendiamin oder Gemischen davon mit mindestens einem Alkylenoxid hergestellt wird.

15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxid Propylenoxid verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherpolyol (A) eine Hydroxylzahl von 100 bis 250 aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente d) 1 bis 4 Gewichtsteile Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten b), c) und d), umfaßt.

20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente b), bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten b), c) und d), 10 bis 20 Gewichtsteile an Ricinusglycerolester und 5 bis 20 Gewichtsteile des Polyetherpolyols (A) umfaßt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente b), bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten b), c) und d), zusätzlich

25 b3) 10 bis 50 Gewichtsteile eines zwei bis vierwertigen Polyetherpolyols (B) mit einer Hydroxylzahl von 450–700, umfaßt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren kontinuierlich und mit einem Doppelband durchgeführt wird.

9. Offenzellige Hartschaumstoffe, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

30 10. Verwendung der Schaumstoffe nach Anspruch 9 als Kernmaterial für Vakuum-Paneele.

35

40

45

50

55

60

65